

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005019

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-079724
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22. 3. 2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 3月19日

出願番号 Application Number: 特願2004-079724

[ST. 10/C]: [JP2004-079724]

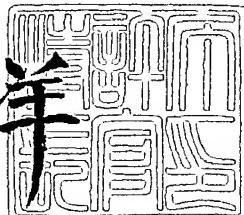
出願人 Applicant(s): 花王株式会社

2005年 2月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-115200
【提出日】 平成16年 3月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 A61K 7/00
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会社研究所内
 【氏名】 中村 杉子
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会社研究所内
 【氏名】 南部 博美
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社研究所内
 【氏名】 吉田 健介
【特許出願人】
 【識別番号】 000000918
 【氏名又は名称】 花王株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100087642
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古谷 聰
 【電話番号】 03(3663)7808
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076680
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 溝部 孝彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100091845
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 持田 信二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098408
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 義経 和昌
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 200747
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記に定義されるポリマー占有分変化率 (ΔW) が 13 %以上であるポリマー（以下ポリマー (A) という）及び水を含有し、ポリマー (A) の含有量が 3～50 重量%である、ケラチン繊維付着用化粧料。

<ポリマー占有分変化率 (ΔW) >

ΔW は、ポリマーを成膜させる過程において、被膜硬度が鉛筆硬度 2B となってから乾燥するまでのポリマー占有分の変化率で、式 (I) で表される値である。

$$\Delta W = W_2 - W_1 \quad (I)$$

ここで、W₁ 及び W₂ は、ポリマー濃度 20 重量%の水溶液を調製し、2枚のガラス板上にそれぞれアプリケーターで 250 μm の厚さで、11 cm × 20 cm の面積に塗布し、23 °C、65 %RH の条件下で乾燥させ、1枚のポリマー展開ガラス板で乾燥に伴う塗布膜の重量変化を測定し、もう1枚で被膜硬度を鉛筆硬度法により測定し、ポリマーの被膜硬度が鉛筆硬度 2B 時のポリマー占有分を下記式で算出して W₁ (%) とし、塗布後 24 時間後（以下乾燥後という）のポリマー占有分を下記式で算出して W₂ (%) とする。

$$W_1 (\%) = [W_p / W_{1t}] \times 100$$

$$W_2 (\%) = [W_p / W_{2t}] \times 100$$

(式中、W_p は塗布時の塗布膜中のポリマー重量、W_{1t} は鉛筆硬度 2B 時の塗布膜重量、W_{2t} は乾燥後の塗布膜重量である。)

【請求項2】

ポリマー (A) が、メタクリル酸及びその塩から選ばれる少なくとも 1 種の構成モノマー単位を有するものである請求項1記載のケラチン繊維付着用化粧料。

【請求項3】

ポリマー (A) が、スチレンスルホン酸及びその塩から選ばれる少なくとも 1 種の構成モノマー単位を有するものである請求項1記載のケラチン繊維付着用化粧料。

【請求項4】

ケラチン繊維がまつ毛である、請求項1～3 いずれかに記載のケラチン繊維付着用化粧料。

【請求項5】

請求項1～4 いずれかに記載のケラチン繊維付着用化粧料をケラチン繊維片面に偏在させる、ケラチン繊維のカール方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ケラチン繊維付着用化粧料

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケラチン繊維、特にまつ毛に、簡単に美しいカールを与えることができるケラチン繊維付着用化粧料、及びケラチン繊維のカール方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ケラチン繊維付着用化粧料は、目元をはっきりさせ魅力を増すために、まつ毛をカールさせ、まつ毛を太く、長く見せる化粧効果を持つものである。特にカールに関しては、まつ毛をカールさせてはじめて化粧効果（まつ毛を長く、太く見せる）を消費者が認知できるようになるため、カール効果はニーズの高い、重要な性能である。実際には、まつ毛によりよいカールを与えるために、ビューラー等を使用している人も多い。しかし、これは技術を要する上、時間もかかり使用者に労力をかけると同時にまつ毛が傷んだり抜けたりするという問題もあった。

【0003】

特許文献1では、接着性ポリマーと特定の固体粒子の組み合わせにより、カール効果を発現させるマスカラを提供している。また、特許文献2では、角質層の1%を越える収縮を起こす皮膜形成性ポリマーとワックスの組み合わせによりカール効果を発現させるマスカラを提供している。しかし、これらのマスカラでは、ビューラー等の補助器具が必要であり、マスカラだけでは十分なカール効果を得ることができなかつた。

【特許文献1】特開2003-55136号公報

【特許文献2】特許第2988929号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、ケラチン繊維、特にまつ毛に、簡単に美しいカールを与えることができるケラチン繊維付着用化粧料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、下記に定義されるポリマー占有分変化率 (ΔW) が13%以上であるポリマー（以下ポリマー（A）という）及び水を含有し、ポリマー（A）の含有量が3～50重量%である、ケラチン繊維付着用化粧料、並びにこのケラチン繊維付着用化粧料をケラチン繊維片面に偏在させる、ケラチン繊維のカール方法を提供する。

【0006】

<ポリマー占有分変化率 (ΔW) >

ΔW は、ポリマーを成膜させる過程において、被膜硬度が鉛筆硬度2Bとなってから乾燥するまでのポリマー占有分の変化率で、式（I）で表される値である。

【0007】

$$\Delta W = W_2 - W_1 \quad (I)$$

ここで、W1及びW2は、ポリマー濃度20重量%の水溶液を調製し、2枚のガラス板上にそれぞれアクリレートで250μmの厚さで、11cm×20cmの面積に塗布し、23℃、65%RHの条件下で乾燥させ、1枚のポリマー展開ガラス板で乾燥に伴う塗布膜の重量変化を測定し、もう1枚で被膜硬度を鉛筆硬度法により測定し、ポリマーの被膜硬度が鉛筆硬度2B時のポリマー占有分を下記式で算出してW1(%)とし、塗布後24時間後（以下乾燥後という）のポリマー占有分を下記式で算出してW2(%)とする。

【0008】

$$W_1 (\%) = [W_p / W_{1t}] \times 100$$

$$W_2 (\%) = [W_p / W_{2t}] \times 100$$

(式中、Wpは塗布時の塗布膜中のポリマー重量、W1tは鉛筆硬度2B時の塗布膜重量

、W₂tは乾燥後の塗布膜重量である。)

【発明の効果】

【0009】

本発明のケラチン繊維付着用化粧料は、ビューラー等の器具を使わずに、十分に高いカール効果を得ることができる。この現象は、ポリマー（A）の溶液又はエマルジョンを成膜する際の乾燥に伴う被膜の体積収縮によるものと考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

【ポリマー（A）】

本発明において、ポリマー（A）としては、上記で定義されたポリマー占有分変化率（△W）が13%以上のポリマーであれば、ポリマーの組成、形態にかかわらず使用できるが、△Wが13～35%のポリマーが好ましく、15～30%のポリマーが更に好ましい。

【0011】

ポリマー（A）としては、例えば、ポリメタクリル酸又はその塩等のアクリル系ポリマー、ポリスチレンスルホン酸又はその塩等のスチレン系ポリマー、ポリウレタン、アクリル-ポリウレタン、ポリエステル-ポリウレタン、ポリエーテル-ポリウレタン等のウレタン系ポリマー等が挙げられる。これらポリマーの中では、安全性、ポリマー硬度の面から、メタクリル酸及びその塩から選ばれる少なくとも1種の構成モノマー単位を有するポリマー、スチレンスルホン酸及びその塩から選ばれる少なくとも1種の構成モノマー単位を有するポリマーが好ましく、メタクリル酸及びその塩から選ばれる少なくとも1種の構成モノマー単位を有するポリマーが更に好ましい。また、塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

【0012】

ポリマー（A）の重量平均分子量（GPCにより測定、ポリエチレングリコール換算）は、5000～100万が好ましく、8000～50万が更に好ましい。また、ポリマー（A）は、水溶液系、水／アルコール混合溶液系、もしくはエマルジョン系など、形態にかかわらず使用できる。

【0013】

【ケラチン繊維付着用化粧料】

本発明のケラチン繊維付着用化粧料は、ポリマー（A）及び水を含有する。本発明の化粧料中のポリマー（A）の含有量は、良好なカールを与える観点から3重量%以上で、粘度の面で使い易い点から50重量%以下であり、3.5～50重量%が好ましく、3.5～40重量%が更に好ましい。また、本発明の化粧料中の水の含有量は、20～95重量%が好ましく、30～90重量%が更に好ましく、40～80重量%が特に好ましい。

【0014】

本発明の化粧料には、ケラチン繊維への付着性を向上させるために、1価又は多価アルコールを配合することが出来る。1価アルコールとしては、エタノール、イソプロパノール、ブチルアルコール等が挙げられ、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、1,3-ブチレングリコール等が挙げられ、エタノール、1,3-ブチレングリコールが好ましい。本発明の化粧料中の1価又は多価アルコールの配合量は、ケラチン繊維への付着性向上の観点から1重量%以上が好ましく、カールアップ効果を損なわない観点から12重量%以下が好ましく、2～10重量%が更に好ましい。

【0015】

本発明のケラチン繊維付着用化粧料には、ポリマー（A）以外の皮膜形成性ポリマーを本発明の目的を損なわない範囲において配合することができる。皮膜形成性ポリマーとしては、例えばアクリル酸やメタクリル酸のアルキルエステルのホモポリマーやコポリマー、アクリル酸アルキル・スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、シ

リコーン系ポリマー等が挙げられる。これらのポリマーは、溶液系、エマルジョン系などの形態にかかわらず使用できる。特に、化粧料に耐湿性を与えるために、ポリマーエマルジョンを配合することが好ましい。

【0016】

本発明のケラチン繊維付着用化粧料には、増粘剤を添加することができる。増粘剤を加えることで、まつ毛への付着性を更に向上させることができるので、化粧料に使用可能なものであればいずれのものでもよい。例えば、グアーガム、アラビアガム、アルギン酸ナトリウム、カラギーナン、キサンタンガム、変性コーンスターク、デンプン等の天然系のもの；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース等の半合成系のもの；カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム等のアクリル系ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ビニルピロリドン・ビニルアルコール共重合体、ポリメチルビニルエーテル等の合成系のものが挙げられる。本発明の化粧料中の増粘剤の配合量は、0.01～20重量%が好ましく、0.5～10重量%が更に好ましい。

【0017】

本発明のケラチン繊維付着用化粧料には、上記の成分に加え、目的に応じて本発明の効果をそこなわない範囲において、化粧効果を付与するための成分を配合することができる。このような成分としては、例えば、エステル系や炭化水素系の油剤；アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等の界面活性剤；さらに粉体、例えば体质顔料、白色顔料、有機顔料、有機粉末、パール剤、有機色素等が使用可能である。粉体の具体例としては、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、ナイロンパウダー、シリカパウダー、シリコーンパウダー、雲母チタン、タル色素等が挙げられる。これらは特に限定されるものではなく、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。

【0018】

また、本発明の化粧料には、ロングラッシュ効果を高めるために繊維を含有させることができる。該繊維としては木綿、絹、麻等の天然繊維、レーヨン等の再生繊維、ポリアミド、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリオレフィン等の合成繊維のいずれを使用しても良いが、強度の点からナイロンなどのポリアミド繊維が好ましい。さらに必要に応じて表面処理を施した繊維を用いても良い。たとえばシリカ処理、シリコーン処理、フッ素化合物処理、金属せっけん処理、油脂処理等の表面処理を施したものを使用できる。

また、香料、防腐剤等、通常化粧料に配合される他の成分を配合することができる。

【0019】

本発明のケラチン繊維付着用化粧料は、ポリマー（A）を溶解する溶媒を用いた溶液系、W/O又はO/W乳化系等の形態で提供される。

また、本発明ケラチン繊維付着用化粧料は、着色顔料を配合したものだけでなく、いわゆるまつ毛用下地剤等として使用することも可能である。

【0020】

[ケラチン繊維のカール方法]

本発明のケラチン繊維付着用化粧料をケラチン繊維片面に偏在させることにより、まつ毛等のケラチン繊維を、ビューラー等を使わずにカールさせることができる。ここで「偏在」とは、ケラチン繊維付着用化粧料をケラチン繊維の片面により多く付着させることである。これにより、収縮性を持つ本発明の化粧料が多く付着した側に、ケラチン繊維をカールさせることができる。

【0021】

本発明において、ケラチン繊維のカールの程度は、下記方法で測定したフィルムの湾曲角度が30～180度の範囲が好ましく、45～180度の範囲が更に好ましく、55～150度の範囲が特に好ましい。

【0022】**<フィルムの湾曲角度の測定方法>**

スライドガラスにテープで片面を固定した $2 \times 5\text{ cm}$ のP E T フィルム（帝人デュポン（株）製、メチネックスS、フィルム厚さ $75\mu\text{m}$ ）の中心に、 4 mm 幅で帯状にケラチン纖維付着用化粧料を 0.04 g 塗布し、 23°C 、 60% R Hの条件下で乾燥し、3時間後のフィルムの湾曲角度を測定する。角度測定は分度器にて行い、1サンプルにつき3点測定し、その平均値を湾曲角度とした。

【0023】

本発明のケラチン纖維付着用化粧料は、上記で定義されたポリマー占有分変化率(ΔW)が 13% 以上であるポリマー(A)を、上記特定範囲で含有するため、ポリマー(A)が単に増粘剤もしくは皮膜形成剤として働くだけでなく、ケラチン纖維に収縮性を与え、良好なカール付与性を与えることができる。

【0024】

前記特許文献2には、角質層の 1% を越える収縮を起こす皮膜形成性ポリマーとワックスの組み合わせによりカール効果を発現させるマスカラが開示されているが、この特許文献2に記載されているマスカラでは、上記フィルムの湾曲角度の測定方法において、フィルムを湾曲させることができない（湾曲角度0度）。本発明のケラチン纖維付着用化粧料は、角質層の 1% という微小な収縮というレベルを遙かに卓越した収縮性を、ケラチン纖維に付与することができ、良好なカールアップ効果を得ることができる。

【実施例】**【0025】****製造例1**

ガラス製反応容器にメタクリル酸（和光純薬（株）製） 300 g 、エタノール 1.5 L 、重合開始剤V-65（和光純薬（株）製） 1.73 g を入れ、 65°C で4時間重合した。得られたポリマー溶液をアセトン 20 L に滴下し再沈殿を行った。沈殿物を回収し、減圧下、 65°C で12時間以上乾燥し、硫酸でpH6に調整して、ポリメタクリル酸（以下PMAAという）を得た。得られたPMAAの重量平均分子量（GPCにより測定、ポリエチレングリコール換算）は18万であった。

【0026】**実施例1～5及び比較例1～2**

表1に示すポリマー（ポリマーの ΔW は上記方法で測定）を用い、表1に示す組成の化粧料を調製した。得られた化粧料について、B型粘度計を用い、 23°C 、 $6\text{ r}/\text{min}$ の条件で粘度を測定し、上記方法でフィルムの湾曲角度を測定した。また化粧料をマスカラ下地として使用したときの目元をきわだたせる化粧効果（カールアップ効果）、及びまつ毛への付着性について下記の方法により官能評価を行った。これらの結果を表1に示す。

【0027】**<カールアップ効果評価法>**

長さ $1\sim1.5\text{ cm}$ 程度の人毛を一定本数とり、水平に固定する。この人毛に化粧料を10回塗布し、水平面からの人毛の反り角度を測定し、下記基準で評価した。

◎： 20° 以上

○： 15° 以上～ 20° 未満

△： 10° 以上～ 15° 未満

×： 10° 未満

<付着性評価法>

カールアップ効果評価法と同様に化粧料を塗布した人毛について、専門パネラーにより付着状態を目視し、下記基準で評価した。

◎：非常に均一に付着

○：均一に付着

△：ややムラ付き

×：ムラ付き

【0028】

【表1】

化粧料組成（重量%）	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
ポリマーの種類及び△W(%)	PMAA*1 21	PMAA*1 21	PMAA*1 21	PNaSS*2 17	PNaSS*2 17	PVP*3 1	HEC*4 1
ポリマー	20	20	20	30	20	20	5
エタノール	0	6	0	0	0	0	0
ホリキシエチレン(16)オクドデシルエーテル	0	0	0.01	0	0	0	0
水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100	100	100	100
化粧料の粘度 (mPa·s)	7,000	6,500	7,000	520	30,000	6,500	15,000
評価項目	フィルムの弯曲角度（度）	60	65	50	60	70	0
カールアップ効果	◎	◎	○	○	◎	◎	×
付着性	○	○	○	○	○	△	△

【0029】

*1：製造例1で得られたポリメタクリル酸

*2：ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（東ソー（株）製、PS-35）を、硫酸でpH7に調整したもの。

*3：ポリビニルピロリドン（和光純薬（株）製、ポリビニルピロリドンK90 Mw=約360,000）

*4：ヒドロキシエチルセルロース（ユニオンカーバイド社製、QP-100）

実施例6 及び比較例3

表2に示す各成分をワックスの融点まで加熱した後に均一攪拌混合することにより、マスカラを調製した。各マスカラについて、実施例1と同様に性能を評価した。結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

		実施例6	比較例3
マスカラ組成 (重量%)	カルナウバロウ ^{*1}	15	15
	ミツロウ ^{*2}	15	15
	ステアリン酸 ^{*3}	2	2
	PMAA ^{*4}	5	—
	小麦タンパク質加水分解物 ^{*5}	—	5
	2-アミノ-2-メチル-1-プロパンオール (AMP)	1	1
	モノステアリン酸ポリオキシエチレン(EO=15)グリセリン	0.5	0.5
	精製水	バランス	バランス
	黒酸化鉄	10	10
	防腐剤	0.2	0.2
評価項目	合計	100	100
	フィルムの湾曲角度 (度)	32	0
	カールアップ効果	◎	×
	付着性	○	○

*1 カルナウバロウ：「精製カルナウバワックスNo.1」((株)セラリカ野田)

*2 ミツロウ：「BEES WAX-S」(クローダジャパン(株))

*3 ステアリン酸：「精製ステアリン酸700V」(花王(株))

*4 PMAA：製造例1で得られたポリメタクリル酸($\Delta W=21\%$)

*5 小麦タンパク質加水分解物：「TRITISOL」(クローダジャパン(株))

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ケラチン繊維に簡単に美しいカールを与えることができるケラチン繊維付着用化粧料の提供。

【解決手段】 式(I)で示される ΔW が13%以上のポリマー(A)及び水を含有し、ポリマー(A)の含有量が3~50重量%であるケラチン繊維付着用化粧料、並びにこの化粧料をケラチン繊維片面に偏在させるケラチン繊維のカール方法。

$$\Delta W = W_2 - W_1 \quad (I)$$

ここで、W1及びW2は、下記式で算出した値で、Wpは塗布時の塗布膜中のポリマー重量、W1tは鉛筆硬度2B時の塗布膜重量、W2tは塗布後24時間後の塗布膜重量である。

$$W_1 (\%) = [W_p / W_{1t}] \times 100$$

$$W_2 (\%) = [W_p / W_{2t}] \times 100$$

【選択図】 なし

特願 2004-079724

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社